



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07082423

(43)Date of publication of application: 28.03.1995

(51)Int.Cl.

C08L 23/00

C08J 3/05

(21)Application number: 05254812

(71)Applicant:

SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing: 17.09.1993

(72)Inventor:

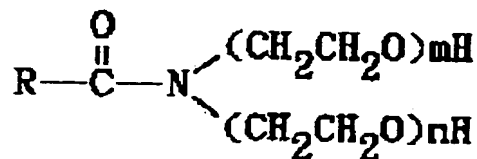
 ARAKI HIDEKAZU
 SUGIHARA NORIHIRO
 TAKATANI SUKEHITO
 MANABE KOJI

(54) PRODUCTION OF AQUEOUS EMULSION OF THERMOPLASTIC OLEFIN RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic olefin resin aqueous emulsion capable of giving highly transparent films, excellent in stability when left at rest, useful for water-based ink, textile processing agents, etc., by treatment, under specified conditions, of a mixture of a thermoplastic olefin resin, water and a specific surfactant at specified proportions.

CONSTITUTION: This emulsion can be obtained by heating, into a melt, (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic olefin resin such as an ethylene-acrylic ester- maleic anhydride copolymer, together with (B) 30-1500 pts.wt. of water and (C) 1-50 pts.wt. of a surfactant such as a compound of the formula (R is 2-20C hydrocarbon; m+n=2-30), to temperatures not lower than the melting point of the component A followed by agitation and then cooling.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82423

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int. Cl.

C08L 23/00

C08J 3/05

識別記号

LDB

CES

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 FID (全7頁)

(21) 出願番号 特願平5-254812

(22) 出願日 平成5年(1993)9月17日

(71) 出願人 000195661

住友精化株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西3-6番地の1

(72) 発明者 荒木 英一

兵庫県姫路市飾磨区入船町: 番地 住友精
化株式会社第2研究所内

(72) 発明者 杉原 範洋

兵庫県姫路市飾磨区入船町: 番地 住友精
化株式会社第2研究所内

(72) 発明者 高谷 祐仁

兵庫県姫路市飾磨区入船町: 番地 住友精
化株式会社第2研究所内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法

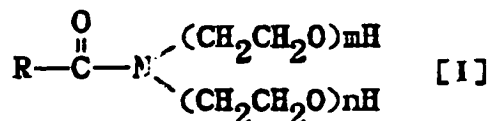
(57) 【要約】

可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法

【目的】 高剪断力を必要とする特殊な装置を要することなく、平均粒子径0.5 μ m以下の微細な粒子径を有するオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンを得る方法を提供する。

【構成】 オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部を水30~1500重量部及び界面活性剤と共に、該オレフィン系熱可塑性樹脂の融点よりも低くない温度に加熱して溶解し、攪拌後に冷却することによりオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンを製造する方法において、界面活性剤として、下記一般式〔I〕

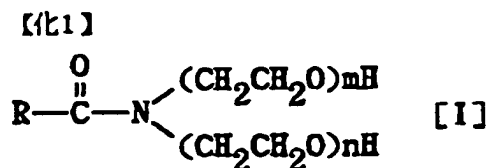
【化1】



(式中、Rは炭素数2~20の炭化水素を表し、m、nは整数を表しm+n=2~30の関係にある。)で表される化合物を1~50重量部用いてなるオレフィン系熱

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部を水30～1500重量部及び界面活性剤と共に、該オレフィン系熱可塑性樹脂の融点よりも低くない温度に加熱して溶融し、攪拌後に冷却することによりオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンを製造する方法において、界面活性剤として、下記一般式〔I〕



(式中、Rは炭素数2～20の炭化水素を表し、m、nは整数を表し $m+n=2\sim30$ の関係にある。)で表される化合物を1～50重量部用いることを特徴とするオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【請求項2】 オレフィン系熱可塑性樹脂が、ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸、 α 、 β -不飽和カルボン酸の金属塩及び α 、 β -不飽和カルボン酸エステルから構成される群から選択される少なくとも1種のモノマーとオレフィンとの共重合体、又は、この共重合体の2種以上の混合物である請求項1記載のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 共重合体が、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体である請求項2記載のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【請求項4】 共重合体が、エチレン-アクリル酸共重合体である請求項2記載のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【請求項5】 共重合体が、エチレン-酢酸ビニル共重合体、又は、エチレン-酢酸ビニル共重合体の完全若しくは部分鹸化物である請求項2記載のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【請求項6】 オレフィン系熱可塑性樹脂中のオレフィン含有量が60重量%以上である請求項1、2、3、4又は5記載のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、平均粒子径0.5 μm 以下の微細な粒子を有して静置安定性に優れた、また透明性に優れた皮膜を与えるオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】 オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンは、基材に対して樹脂のコーティング塗膜を形成することにより耐水性、耐油性、耐薬品性、接着性等を付与することができることから、水性インキ、繊維処理剤、紙処理剤、銅板表面処理剤、ドライラミネーション用接着剤等として工業的に広く用いられている。

【0003】

【従来の技術】 オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法については、従来より種々の提案がなされている。その製造方法は、大きく二つに分類できる。一つは、乳化重合法と呼ばれるもので、水性媒体中で乳化剤の存在下、重合性オレフィンモノマーを重合する方法である。

【0004】 この方法によれば、粒子径が小さく静置安定性に優れたエマルジョンを得ることができるが、その反面、重合することができるモノマーの種類が限定されたり、オレフィン含有量が多くなるほど重合時の反応圧力が高くなるため、装置面や安全面を考慮した場合に実質的に高オレフィン含有樹脂エマルジョンを得る方法としては実施困難である等、応用範囲が狭い問題点があった。

【0005】 他の一つは後乳化法と呼ばれるもので、加熱により溶融した樹脂又は有機溶剤に溶解した樹脂溶液を水性媒体中で攪拌剪断力存在下に混合攪拌する方法である。この方法によれば、エマルジョン化樹脂の対象範囲が広く、また高オレフィン含有樹脂のエマルジョン化も可能であり、しかも装置上、運転技術上の制御が比較的容易となる等、その利点も多い。

【0006】 しかしながら、有機溶剤を用いる方法では、一般に乳化後にその有機溶剤を除去する工程が必須であり、またその際の発泡の制御等の工程が複雑となるため、この後乳化法においても、これら、経済的に不利な点がある。そのうえ、製品中にその有機溶剤が残存する危険性を払拭することができず、また作環境の悪化や環境汚染の招来等のおそれがある等の問題点があった。

【0007】 これらのことから、有機溶剤を使用せず、樹脂を融点以上の温度に加熱し溶融状態で水中にエマルジョン化する方法が提案されている。例えば、特公昭58-42207号公報には、ポリオレフィンとカルボキシル基含有ポリオレフィンとの溶融混合物を、大きな剪断力を有する装置、例えば、耐圧ホモミキサー、耐圧コロイドミル等を用いて組成物の高温側融点以上の温度で塩基性物質中でカルボキシル基を部分中和しながら分散する方法が開示されている。

【0008】 この方法では、乳化剤を用いないため、得られたエマルジョンの樹脂の物理的物性が良なわれにくいという利点はあるが、カルボキシル基含有ポリオレフィンと塩基性物質とをうまく組み合わせなければ乳化できず、また高剪断力を有する装置を用いなければならない等の技術的問題点がある。

【0009】 特開昭62-252478号公報には、上記類似の方法において部分中和時にノニオン界面活性剤を併用する方法が開示されているが、この方法もまたカルボキシル基含有ポリオレフィンを対象とし、高剪断力を有する装置を利用しなければならない等の技術的問題

点があるものである。

【0010】特公昭62-29447号公報及び特開平4-20532号公報には、ポリビニルアルコール及び部分鹸化ポリビニルアルコールを分散剤として2軸押出機又は多軸押出機の高剪断力を利用して乳化する方法が開示されているが、これらの方法も、特殊なスクリーを使用したり、押出機の溶融ゾーンに水を圧入する等の煩雑な操作、特殊な装置を要するため、工業的に有利な方法とは言い難い。

【0011】

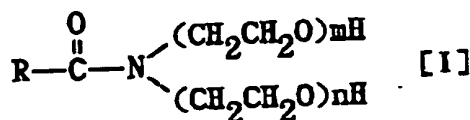
【発明が解決しようとする課題】上記に鑑み、本発明は、高剪断力を必要とする特殊な装置を要することなく、平均粒子径0.5μm以下の微細な粒子径を有するオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンを得る方法を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、オレフィン系熱可塑性樹脂を水及び界面活性剤と共に、該オレフィン系熱可塑性樹脂の融点よりも低くない温度に加熱して溶融し、攪拌後に冷却することによりオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンを製造する方法において、その処理条件、濃度、界面活性剤の種類等について鋭意検討した結果、多種の界面活性剤のうち特定の界面活性剤を使用することにより意外にも上記課題が見事に解決することを見出し、本発明を完成した。

【0013】本発明の要旨は、上記オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法において、界面活性剤として、下記一般式〔I〕

【化2】



(式中、Rは炭素数2～20の炭化水素を表し、m、nは整数を表しm+n=2～30の関係にある。)で表される化合物を一定量用いるところにある。

【0014】本発明において用いられるオレフィン系熱可塑性樹脂は、特に限定されるものではないが、そのオレフィン含有量が60重量%以上である高オレフィン含有量樹脂が好適に用いられる。

【0015】このような本発明に係るオレフィン系熱可塑性樹脂として、例えば、ビニルエステル、α、β-不飽和カルボン酸、α、β-不飽和カルボン酸の金属塩及びα、β-不飽和カルボン酸エステルからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーとオレフィンとの共重合体等が挙げられる。これらの共重合体は、単独であっても2種以上の混合物であってもよい。

【0016】上記の樹脂のうち、ビニルエステルとオレフィンとの共重合体としては、例えば、エチレン-酢酸

ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の完全又は部分鹸化物、エチレン-塩化ビニル共重合体等が挙げられる。また、α、β-不飽和カルボン酸、α、β-不飽和カルボン酸の金属塩又はα、β-不飽和カルボン酸エステルとオレフィンとの共重合体としては、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-メタクリル酸-無水マレイン酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、及びこれらの金属塩等が挙げられる。中でも、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の完全又は部分鹸化物が好ましく利用できる。

【0017】本発明に係る界面活性剤は、一般式〔I〕で表されるポリオキシエチレン脂肪酸アミド型ノニオン系界面活性剤である。このものは、本発明において水中で上記オレフィン系熱可塑性樹脂がエマルジョン化する際の乳化剤として作用する。

【0018】本発明に係るポリオキシエチレン脂肪酸アミドとしては、例えば、ペラルゴン酸アミド、カプリン酸アミド、ウンデシル酸アミド、ラウリン酸アミド、トリデシル酸アミド、ミリスチン酸アミド、ペンタデシル酸アミド、パルミチン酸アミド、ヘプタデシル酸アミド、ステアリン酸アミド、ノナデカン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、リグノセリン酸アミド、オレイン酸アミド、セトレイン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、これらの混合物及び動植物油脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0019】本発明のポリオキシエチレン脂肪酸アミド型ノニオン系界面活性剤としては、上記各種ポリオキシエチレン脂肪酸アミドのエチレンオキシド付加モル数(一般式〔I〕におけるm+n)が2～3のものか好適に用いられる。

【0020】本発明の上記界面活性剤の使用量は、通常、オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して1～50重量部の範囲であるが、より好ましくは3～30重量部がよい。1重量部未満では、オレフィン系熱可塑性樹脂を十分に分散させることが困難となり、50重量部を超えるとオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョン中に含有される量が多すぎて好ましくないため、上記範囲に限定される。上記の界面活性剤は、必要に応じて他の界面活性剤や分散剤と併用して使用しても何ら差し支えない。

【0021】本発明において分散媒として使用する水は、オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部に対して30～1500重量部の範囲であるが、より好ましくは1

00~500重量部がよい。30重量部未満では、オレフィン系熱可塑性樹脂が十分に水中に分散できず、また1500重量部を超えると得られるオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの濃度が薄くなり好ましくない。5
ので、上記範囲に限定される。

【0022】次に、オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法について説明する。本発明のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンの製造方法においては、所定の温度に加熱され加圧下にある分散槽中に、溶解された前記のオレフィン系熱可塑性樹脂100重量部と、30~1500重量部の水と、1~50重量部のポリオキシエチレン脂肪酸アミドとを圧入してもよいし、あらかじめ分散槽中に、オレフィン系熱可塑性樹脂100重量部と、30~1500重量部の水と、1~50重量部のポリオキシエチレン脂肪酸アミド型ノニオン界面活性剤とを仕込み、所定の温度まで加熱してもよい。分散槽中で溶解したオレフィン系熱可塑性樹脂は、攪拌され、剪断力を受け、本発明の乳化剤の作用で粒子系が0.5 μ m以下の微細な樹脂液滴の分散液となる。その後、分散液を融点より低い温度まで冷却することにより、その液滴で何ら凝集することなく0.5 μ m以下の微細なオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンが得られる。分散槽としては、オレフィン系熱可塑性樹脂の融点より低くない温度に加熱できる手段と、内容物に剪断力を与えることのできる攪拌手段を備えた耐圧容器であれば良く、例えば、攪拌機付き耐圧オートクレープを使用すればよい。

【0023】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

実施例1

径250mmのタービン型攪拌羽根を備えた内径500mm、高さ1100mmのジャケット付き内容積200Lの耐圧オートクレープ中に、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体（ボンダインHX8210：住化アトケム社製、オレフィン含有量91重量%）18kgと、水40.2kgとポリオキシエチレン牛脂肪酸アミド（エチレンオキシド15モル付加物）1.8kgを仕込み密閉した。次に、ジャケット部に加熱油を循環することにより、オートクレープ内部を150℃まで昇温した。攪拌機を始動し、内温を150℃に保ちながら、毎分150回転で30分間攪拌した後、内容物を50℃まで冷却し、オートクレープより取り出した。

【0024】得られたエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体の水性エマルジョンの粒子径をダイナミック光散乱光度計（大塚電子社製DLS-700）で測定したところ、重量平均粒子径は0.21 μ mであり、50℃で1ヵ月放置しても凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

【0025】実施例2

実施例1で示した耐圧オートクレープ中に、エチレン-アクリル酸共重合体（プリマコール5990：ダウケミカル社製、オレフィン含有量80重量%）18kgと、水38.2kgとポリオキシエチレンステアリン酸アミド（エチレンオキシド12モル付加物）3.6kg、ポリアクリル酸ソーダ（シャロールAN-144P、第一工業製薬社製）0.2kgを仕込み密閉した。次に、ジャケット部に加熱油を循環することにより、オートクレープ内部を180℃まで昇温した。攪拌機を始動し、内温を170℃に保ちながら、毎分150回転で20分間攪拌した後、内容物を50℃まで冷却し、オートクレープより取り出した。

【0026】得られたエチレン-アクリル酸共重合体水性エマルジョンの重量平均粒子径は0.25 μ mであり、50℃で1ヵ月放置しても凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

【0027】実施例3

実施例1で示した耐圧オートクレープ中に、エチレン-酢酸ビニル共重合体（スミテートKF-2：住友化学工業社製、オレフィン含有量72重量%）3kgと水53.0kgとポリオキシエチレン牛脂肪酸アミド（エチレンオキシド15モル付加物）0.9kg、ポリアクリル酸ソーダ（シャロールAN-144P、第一工業製薬社製）0.06kgを仕込み密閉した。次に、ジャケット部に加熱油を循環することにより、オートクレープ内部を180℃まで昇温した。攪拌機を始動し、内温を180℃に保ちながら、毎分150回転で30分間攪拌した後、内容物を50℃まで冷却し、オートクレープより取り出した。

【0028】得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体の水性エマルジョンの粒子径をダイナミック光散乱光度計（大塚電子社製DLS-700）で測定したところ、重量平均粒子径は0.25 μ mであり、50℃で1ヵ月放置しても凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

【0029】実施例4

オレフィン系熱可塑性樹脂としてエチレン-酢酸ビニル共重合体の部分酸化物（スミリンクDR-150P：住友化学工業社製、オレフィン含有量72重量%）を用いた以外は、実施例3と同様の条件で水性エマルジョン化を実施した。得られたエチレン-酢酸ビニル共重合体の部分酸化物水性エマルジョンの重量平均粒子径は0.21 μ mであり、50℃で1ヵ月放置しても凝集分離や浮上分離は全く見られず、静置安定性に優れたものであった。

【0030】比較例1

乳化剤の種類を表1に示した各種乳化剤に加え、実施例1と同様の条件でエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体の水性エマルジョン化を

7
試みた。いずれの乳化剤を用いた場合も安定なエマルジョンを得ることができず、クリーミングして分離現象が見られる等静置安定性の悪いものであった。

【0031】

【表1】

エチレン-アクリル酸エステル-過水マレイン酸共重合体

乳 化 剤	平均粒子径 (μm)	水性エマルジョン の状況
オレイン酸K	10以上	乳化直後分離
ドデシルベンゼンスルホン酸Na	10以上	乳化直後分離
ラウリル硫酸Na	10以上	乳化直後分離
ジオクチルスルホコハク酸Na	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルNa	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルフォスフェート	8.4	3日後浮上分離
ナフタレンスルホン酸Naホルマリン縮合物	-	乳化できず
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	-	乳化できず
ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール	2.5	3日後浮上分離
部分縮化ポリビニルアルコール	-	乳化できず

【0032】比較例2~4

エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分酸化物について乳化剤の種類を表2、表3及び表4に示した各種乳化剤に変えた以外は、実施例2~4と同様の条件でそれぞれ水性エマルジョン化を試みた。いずれの乳化剤

を用いた場合も安定なエマルジョンを得ることができず、クリーミングして分離現象が見られる等静置安定性の悪いものであった。

【0033】

【表2】

エチレン-アクリル酸共重合体

乳 化 剤	平均粒子径 (μm)	水性エマルジョン の状態
オレイン酸K	10以上	乳化直後分離
ドデシルベンゼンスルホン酸Na	10以上	乳化直後分離
ジオクチルスルホコハク酸Na	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレンノニルフェニ ルエーテル硫酸エステルNa	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	-	乳化できず
ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレングリコール	-	乳化できず
部分酸化ポリビニルアルコール	-	乳化できず

【0034】

【表3】

エチレン-酢酸ビニル共重合体

乳 化 剤	平均粒子径 (μm)	水性エマルジョン の状態
オレイン酸K	10以上	乳化直後分離
ドデシルベンゼンスルホン酸Na	10以上	乳化直後分離
ジオクチルスルホコハク酸Na	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレンノニルフェニ ルエーテル硫酸エステルNa	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレングリコール	2.3	3日後浮上分離
部分酸化ポリビニルアルコール	-	乳化できず

【0035】

40 【表4】

エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹸化物

乳 化 剤	平均粒子径 (μm)	水性エマルジョン の状態
オレイン酸K	10以上	乳化直後分離
ドデシルベンゼンスルホン酸Na	10以上	乳化直後分離
ジオクチルスルホコハク酸Na	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレン/ニルフェニ ルエーテル硫酸エステルNa	10以上	乳化直後分離
ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレングリコール	-	乳化できず
部分鹸化ポリビニルアルコール	-	乳化できず

【0036】

【発明の効果】 オレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジ
ョン化方法において、本発明のポリオキシエチレン脂肪 20
酸アミド型ノニオン界面活性剤を乳化剤として用いるこ
とにより、何ら特殊な装置を用いることなく、従来達成
しえなかった平均粒子径が0.5 μm 以下の微細な粒子

径のオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジョンが得ら
れる。得られたオレフィン系熱可塑性樹脂水性エマルジ
ョンは静置安定性が非常に優れており、また、水分を乾
燥することにより透明性に優れる皮膜を得ることができ
る。

フロントページの続き

(72)発明者 真鍋 浩司

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
化株式会社第2研究所内